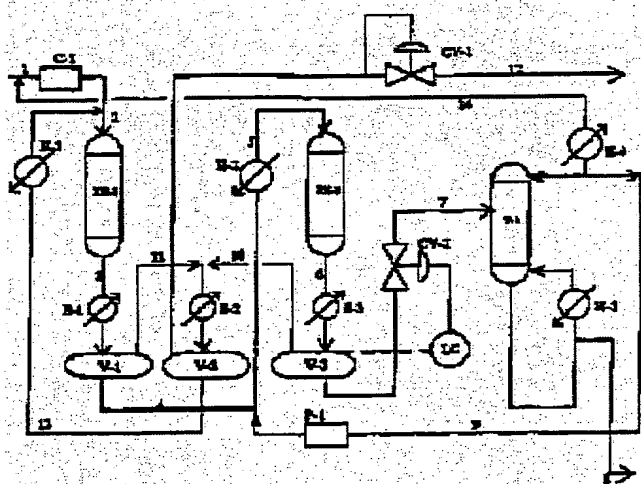


## PRODUCTION OF HIGHER ORDER SILANE

Abstract of JP11260729

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce higher order liquid silane abundant of component in the range from trisilane to nonasilane with high yield by causing lower order silane to react in first reaction zone and causing the reaction products partially or entirely to react in second and subsequent reaction zones. **SOLUTION:** Lower order silane is introduced to first reaction zone RX-1 and caused to react and reaction products are separated through first condenser into a noncondensate principally comprising hydrogen gas and monosilane and a condensate having higher boiling point. Hydrogen gas in the noncondensate is separated through second condenser and discharged to the outside of the system and the component principally comprising monosilane is returned back to the first reaction zone RX-1. Condensate obtained from the first condenser is caused to react in second reaction zone RX-2 and reaction products are separated through third condenser into a noncondensate principally comprising monosilane and a condensate and then the noncondensate is returned back to the second condenser, the first reaction zone RX-1 or the second reaction zone RX-2. Condensate separated through the third condenser is fractionated through a tractionating column to recover higher order silane as a product.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260729

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 L 21/205  
C 0 1 B 33/04  
C 3 0 B 29/06  
// C 2 3 C 16/24

識別記号

5 0 4

F I  
H 0 1 L 21/205  
C 0 1 B 33/04  
C 3 0 B 29/06  
C 2 3 C 16/24

5 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-50841

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月3日

(31) 優先権主張番号 特願平10-2530

(32) 優先日 平10(1998) 1月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 橘野 裕

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社総合研究所秩父研究室内

(72) 発明者 矢野 幸太郎

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号  
昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田沢 昇一

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和  
電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

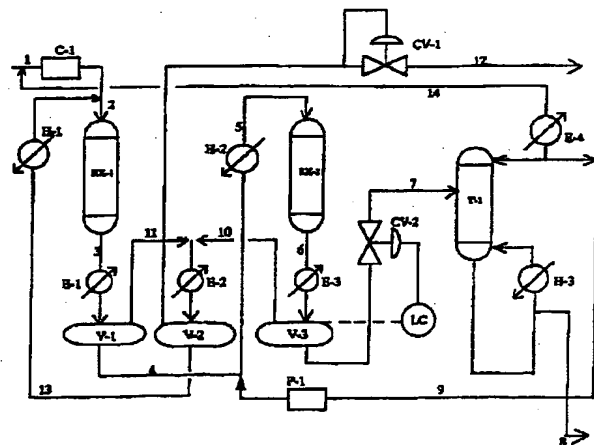
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高次シランの製造法

(57) 【要約】

【課題】 低次シランの熱分解法により液状高次シランを収率よく得る方法を提供する。

【解決手段】 低次シランを第1反応ゾーンで反応させ、その反応生成物の一部あるいは全部を第2反応ゾーン以降の反応ゾーンで反応させることを特徴とする高次シランの製造法。



Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低次シランを第1反応ゾーンで反応させ、その反応生成物の一部あるいは全部を第2反応ゾーン以降の反応ゾーンで反応させることを特徴とする高次シランの製造法。

【請求項2】 第1反応ゾーンで得られる生成物から低次シランを分離し、それを第1反応ゾーンに戻すことを特徴とする請求項1記載の高次シランの製造法。

【請求項3】 低次シランがモノシラン又はモノシランを主体とする常温、常圧で気体である請求項1又は2記載の高次シランの製造法。

【請求項4】 低次シランがジシラン又はジシランを主体とする常温、常圧で気体である請求項1又は2記載の高次シランの製造法。

【請求項5】 第2反応ゾーン以降で得られる各生成物から低沸点成分を分離し、それを該生成物が得られた夫々の反応ゾーンと同一反応ゾーン又はそれより前の反応ゾーンに戻すことを特徴とする請求項1～4記載の高次シランの製造法。

【請求項6】 最終反応ゾーンで得られた生成物を蒸留し、高沸点成分を高次シラン成分として回収し、低沸点成分を第1反応ゾーン以降の少なくとも一つの反応ゾーンに戻すことを特徴とする請求項1～5記載の高次シランの製造法。

【請求項7】 以下の第1～第3工程からなる高次シランの製造法。

## 第1工程

低次シランを第1反応ゾーンに導入して反応させ、その生成物を第1凝縮器で水素ガスとモノシランを主体とする非凝縮物と、それより沸点の高い凝縮物に分離し、非凝縮物の水素ガスを第2凝縮器で分離して系外に放出し、モノシランを主体とする成分を第1反応ゾーンに戻す工程。

## 第2工程

第1工程の第1凝縮器から得られた前記凝縮物を第2反応ゾーンに導入して反応させ、その生成物を第3凝縮器でモノシランを主体とする非凝縮物と凝縮物に分離し、非凝縮物を上記第1工程の第2凝縮器または第1反応ゾーンもしくは第2反応ゾーンに戻す工程。

## 第3工程

上記第3凝縮器で分離された凝縮物を蒸留塔に送入して分留し、高次シランを製品として回収し、モノシランを主体とする成分を上記第1工程の第1反応ゾーンに戻し、ジシランを主体とする成分を第2工程の第2反応ゾーンに戻す工程。

【請求項8】 第2反応ゾーン以降の温度を第1反応ゾーンの温度より低くして反応させることを特徴とする請求項1～7記載の高次シランの製造法。

【請求項9】 第1反応ゾーンの温度が350～550℃、第2反応ゾーン以降の温度が250～450℃であ

って、第2反応ゾーン以降の温度を第1反応ゾーンより低くして反応させることを特徴とする請求項1～8記載の高次シランの製造法。

【請求項10】 高次シランがシリコン原子数3～7のシランである請求項1～9記載の高次シランの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体用シリコンの製造用原料等として有用な高次シランの製造法に関する。トリシラン、テトラシラン、ペンタシラン、ヘキサシラン、ヘプタシラン等の高次シランはモノシラン等の低次シランに比べ分解しやすい上、膜形成時の揮散によるロスが少ないので、多結晶シリコン、シリコンエピタキシャル、あるいはアモルファスシリコンなどの製造用原料として用いた場合、膜形成温度の低減、膜形成速度の向上、あるいは製膜収率の向上が可能となるため、今後広く利用されることが期待できる。

## 【0002】

【従来の技術】 従来高次シランの製造法としては次のような多くの方法が知られている。①硫化水素または金属硫化物を触媒とするケイ素の水素による還元（特公昭36-21507）、②複数の塩素をもつケイ素化合物の還元（特開昭57-27915等）、③Si-H結合またはSi-Si結合を持つケイ素の酸素化合物とアルカリ（土類）金属の水素化合物、アルコキサイド、またはアマルガムとの反応（特開昭60-255612、251114、260418等）、④マグネシウム-ケイ素合金と酸との反応（特開平60-141613等）、⑤モノシランガス中で放電（特開昭62-132720～1等）、⑥白金族錯体を触媒とするヒドロシラン類の脱水素縮合（特開平1-198631、特開平2-184513）、⑦ランタノイド錯体を触媒とするヒドロシラン類の脱水素縮合（特開平5-32785）、⑧ガラスウール、またはパラジウム/シリカとガラスウールを触媒とするトリ-、テトラ-、およびペンタシランの熱分解（ドイツ特許2139155）。また、本発明者らは、アルミナ触媒を用いて、または無触媒でモノシランを熱分解し、高純度の高次シランを低コストで安全に製造する方法を提示した（特開平3-183613～4）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこれら従来知られている方法には、工業化にあたっては解決すべき問題が多々ある。すなわち、硫化水素または金属硫化物を触媒とするケイ素の水素還元による方法では生成物に硫化水素が混入することが避けられない。塩素化ケイ素化合物の還元による方法では、原料の高次塩素化シラン化合物の製造が困難で高価につき、アルカリ金属を還元剤に用いる場合は、反応が激しく、制御が困難である上、発火の危険性が高く取り扱いが困難なアルカリ金属を多量に用いる必要がある。一方、アルキルアルミニウ

ムハイドライド／トリアルキルアルミニウムによる還元の場合は分離の難しい有機ケイ素化合物が混入する。

【0004】Si-H結合またはSi-Si結合を持つケイ素の酸素化合物とアルカリ（土類）金属の水素化合物、アルコキサイド、またはアマルガムとの反応による方法では、発火の危険性が高く取り扱いが困難なアルカリ（土類）金属やその水素化物等を多量に用いる必要があり、特にアマルガムによる還元法では、有害な水銀を取り扱う必要があり、工業的に実施するには問題が多い。マグネシウム-ケイ素合金と酸との反応では、シロキサンなどの酸素含有不純物が生成するために収率が低く、またモノシランが大量に副生して高次シランの収率は更に低い。モノシランガス中の放電による方法では、装置が高く、高エネルギーを要する上、転化率が低く、また分解生成物のうち高次シランの選択率が低く、残りは水素を含有するケイ素の粉になるなど、問題が多い。

【0005】白金族錯体を触媒とするヒドロシラン類の脱水素縮合法では、触媒活性が低く、副生物が多い。また生成物はトリシランまでであり、それより大きな高次シランの生成は少ない。本発明者らが以前に提示した方法も、テトラシラン以上の高次シランの生成を抑えて、ジシランおよびトリシランの収率を上げようとするものであった。ランタノイド錯体を触媒とするヒドロシラン類の脱水素縮合法では、反応に数日を要し、生産性がよくない。グラスウール、またはパラジウム／シリカとグラスウールを触媒とするトリ、テトラ、およびペンタシランの熱分解では、原料として高次シランを用いて更に高次のシランを得ようとするものであるが、原料が高価であり、このままでは少なくとも現時点では工業的には成り立ちがたい。本発明は入手しやすいモノシランまたはジシランを主体とする低次シランの熱分解法でトリシランからノナシランの範囲の成分を多く含む液状高次シランを収率よく得る方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するためになされたもので基本的には、低次シランを第1反応ゾーンで反応させ、その反応生成物の一部あるいは全部を第2反応ゾーン以降の反応ゾーンで反応させることを特徴とする高次シランの製造法である。本発明において第2反応ゾーン以降の反応ゾーンとは、第1反応ゾーンに接続されている第2反応ゾーン単独（単独の場合はこれが最終反応ゾーン）または第2反応ゾーンから順次接続されている最終反応ゾーンまでの複数の反応ゾーンを云う。

【0007】本発明の方法には各反応ゾーンから得られた生成物を低沸点成分と高沸点成分に分離し、高沸点成分は次の反応ゾーンに移し、低沸点成分はその反応ゾーンまたはそれより前の反応ゾーンに戻して循環させる方法が含まれる。また最終反応ゾーンからの生成物を目的

とする高次シランと他の成分とに分離し、高次シランは製品として回収し、他の成分はその反応ゾーンまたはそれより前の反応ゾーンに戻して循環する方法が含まれる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、低次シランは一般的にはモノシラン、ジシラン又はこれらにトリシラン等が少量含まれていてもよいが、常温、常圧において気体状をなすものを云う。本発明でいう高次シランはシリコン原子数3以上のシランであるが、好ましくはトリシラン（Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>）からヘプタシラン（Si<sub>7</sub>H<sub>16</sub>）までの、常温で液体のポリシランあるいはそれらの混合物で、液体状態を保つ限り、それより高分子量の、例えばオクタシランおよびナノシランや、ジシランのような低次シランが不純物として少量含まれていてもよい。本発明において低沸点成分と高沸点成分とは相対的に定まるもので、例えばモノシランとジシランでは前者が低沸点成分、後者が高沸点成分であり、またジシランとトリシラン以上の高次シランではジシランは低沸点成分であり、高次シランが高沸点成分である。

【0009】本発明は低次シランを先ず第1反応ゾーンで反応させる。ここでの低次シランとしてはジシランを用いることも可能である。好ましくはモノシランあるいはモノシランに少量のジシランが含まれるものが用いられる。第1反応ゾーンには第2反応ゾーンが直列に接続され、第1反応ゾーンでの生成物が第2反応ゾーンに送られる。例えばモノシランを用いる場合には、好ましくは第1反応ゾーンでの生成物をモノシランを主体とする低次シラン（低沸点成分）とそれよりも沸点の高い成分、即ち、シリコンの数が2以上のシランを主体とする成分（高沸点成分）に分離し、低沸点成分は第1反応ゾーンに戻し、循環使用する。高沸点成分は次の第2反応ゾーンに移す。なおこの低次シランには水素ガスが含まれているので、これを分離し系外に放出する。また第1反応ゾーンで反応させる低次シランには、第2反応ゾーン以降で生成するモノシランを主体とする低沸点成分を循環混入させて使用することができる。第2反応ゾーンは第1反応ゾーンと直列に接続され、第1反応ゾーンで得られた生成物を反応させる。これら二つの反応ゾーンは独立の反応器を接続したものが一般的であるが、一つの反応器の中を例えば温度条件等が異なる二つの反応ゾーンに区切った構造のものでもよい。

【0010】第2反応ゾーンでは第1反応ゾーンの生成物全部を反応させることも可能であるが、望ましくは第1反応ゾーンの生成物のうちモノシランなど未反応低次シランを主体とする成分を第1反応ゾーンに戻した残りの成分を反応させる。第2反応ゾーンにさらに第3反応ゾーン等が接続されている場合は、最終反応ゾーンまで前記と同様に反応を行なうことができる。即ち、各反応ゾーンで得られる生成物を例えばモノシランなど未反応

低次シランを主体とする低沸点成分と反応生成物として得られるジシランまたはトリシラン以上のシリコン原子数の増えた成分を主体とする高沸点成分に分離し、低沸点成分はそれが得られた同じ反応ゾーンまたはそれより前の反応ゾーンに戻し、高沸点成分は最終反応ゾーンで得られたものを除き、次の反応ゾーンに移して反応させる。

【0011】最終反応ゾーンにおいては得られた生成物から高次シランを分離回収する。高次シラン以外の成分は第1反応ゾーンから最終反応ゾーンまでの単独または複数の反応ゾーンに戻して循環使用する。高次シランの分離方法としては種々の方法を採用することができ、例えば沸点差を利用して冷却器で高次シラン（凝縮物）と低次シラン（非凝縮物）に分離することができる。低次シランはそのままあるいはそれをモノシランを主体とする成分とジシランを主体とする成分に分離し、いずれかの単独あるいは複数の反応ゾーンに戻す。低次シランとしてモノシランを用いて第1反応ゾーンで反応させた場合には、一般的にはモノシランを主体とする成分は第1反応ゾーンへ、ジシランを主体とする成分は第2反応ゾーン以降の反応ゾーンに戻すのが好ましい。また最終反応ゾーンで得られた生成物を蒸留塔を用いて分離することもできる。この場合、生成物全体を蒸留してもよく、また予め例えばモノシランなどの低次シランを主体とする成分を冷却器で非凝縮物として分離し、残りの凝縮物を蒸留塔により分離してもよい。これにより高次シランは製品として回収し、それ以外の成分は前記同様反応ゾーンに戻して循環使用する。蒸留はバッチ式で行って初留成分と主留成分、および釜残に分けてもよいし、また連続式で行なってもよい。以上は最終反応ゾーン以外の反応ゾーンで得られる生成物がモノシランを主体とする成分とジシランを主体とする成分に分離する場合について主として説明したが、さらに高次シランの中で特にシリコンの数が多い、例えばテトラシラン以上のような高次シランの含有率を高めることを目的とする場合には、例えば第2反応ゾーンでの生成物をモノシラン及びジシランを主体とする成分とトリシラン以上を主体とする成分に分け、後者を第3反応ゾーンに供給して反応させることもできる。次に本発明において典型的な例として、モノシランを主体とする低次シランを原料として二つの反応ゾーンを用いた場合の一つの実施態様について説明する。その方法は以下の第1～第3の工程からなる。

#### 【0012】第1工程

低次シランを第1反応ゾーンに導入して反応させ、その生成物を第1凝縮器で水素ガスとモノシランを主体とする非凝縮物と、それより沸点の高い凝縮物に分離し、非凝縮物の水素ガスを第2凝縮器で分離して系外に放出し、モノシランを主体とする成分を第1反応ゾーンに戻す工程。

#### 第2工程

第1工程の第1凝縮器から得られた前記凝縮物を第2反応ゾーンに導入して反応させ、その生成物を第3凝縮器でモノシランを主体とする非凝縮物と凝縮物に分離し、非凝縮物を上記第1工程の第2凝縮器または第1反応ゾーンもしくは第2反応ゾーンに戻す工程。

#### 第3工程

上記第3凝縮器で分離された凝縮物を蒸留塔に送入して分留し、高次シランを製品として回収し、モノシランを主体とする成分を上記第1工程の第1反応ゾーンに戻し、ジシランを主体とする成分を第2工程の第2反応ゾーンに戻す工程。

【0013】本発明においてそれぞれの反応ゾーンは触媒を含んでいてもいなくてもよい。触媒を含んでいるとき、触媒としては、アルミナ、シリカ、白金族金属またはその錯体をシリカ等の担体に担持したものなどが用いられる。触媒を含んでいないときは、空洞でもよいが、熱伝導をよくするため、ガラス、磁器等の不活性充填材を充填するのが好ましい。充填材の形状は特に限定されるものではないが、接触面積ができるだけ大きくできて、圧力損失が少なく、目詰まりしにくいものがよい。例として、球形、円筒形、変形円筒形、鞍型等が挙げられる。

【0014】各反応ゾーンにおける反応条件は、触媒の有無・種類によっても異なるが、おおむね、第1反応ゾーンでは、加熱温度を350～550℃、好ましくは400～500℃とし、ガス空間速度を20～2000 hr<sup>-1</sup>で反応を行う。350℃未満では高次シランの生成が十分でない場合があり、また550℃を超えると分解によりシリコンの堆積が起きる場合がある。第2反応ゾーン以降の各反応ゾーンの加熱温度は250～450℃、好ましくは300～400℃であり、かつ第1反応ゾーンより低い温度が好ましい。第2反応ゾーン以降の温度を第1反応ゾーンより低温とするのは第1反応ゾーンはモノシランの反応が主体であるが、第2反応ゾーン以降はモノシランよりもシリコン数の高いシランの反応であり、この場合後者の方が反応エネルギーが小さいからである。なお上記の温度範囲において、触媒を使用する場合は前記の温度範囲において低温側を採用することができる。ガス空間速度は10～1000 hr<sup>-1</sup>が適当である。第2反応ゾーンの温度が250℃未満又は450℃を超えると高次シランの生成が十分でない場合がある。

【0015】各反応ゾーン内の圧力は、常圧、加圧、減圧のいずれでも可能であるが、好ましくは常圧下または1.1 MPa以下の加圧下、より好ましくは0.2～0.9 MPaの加圧下で反応を行う。加圧状態で反応を行うことは、分離効率、冷却コスト、装置サイズからみて経済的に有利である。反応器の材質は、上記の加熱温度に耐え、かつ還元的气氛気下（高温の水素と接触）で安定なものであれば特に限定されないが、取り扱いの容

易さ、経済性等の観点から、ステンレス等の金属材料が好ましい。原料ガスはいかなる純度のものでも用いることができるが、生産性、原料ガス利用率等経済的観点からは、モノシランと複数のケイ素を含むシランとの合計が99%以上の純度のものが好ましい。反応ゾーンへ導入するガスは希釈されていても無希釈でも構わないが、一般には希釈することが好ましい。この場合希釈ガスとしては、水素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの、モノシランと反応しない不活性ガスが用いられる。希釈の場合は好ましくは低次シランが10~80容量%、より好ましくは20~60容量%である。10容量%より希薄な場合は生産性が悪く不経済である。また80容量%より濃いと、シリコンの堆積が増加する場合がある。

【0016】原料を有効に利用するため、前記したように反応生成物をモノシランを主体とする成分とジシランを主体とする成分に分離し、前者の全部または一部を反応器（凝縮器を介する場合を含む）に戻すことが好ましい。分離には冷却、あるいは吸着等の公知の方法を用いることができる。冷却による捕集の条件は、上記のように分離する場合、各反応ゾーンでの出口ガスをジシランの沸点（常圧では-14.5℃）以下、好ましくはジシランの沸点より25℃低い温度ないしモノシランの沸点（常圧では-111.9℃）より10℃高い温度に冷却し、凝縮したものを第2反応ゾーン以降へ供給し、非凝

圧力	モノシラン
0.22MPa	-97℃
0.9MPa	-64℃

#### 実施例 1

容積2.5リットルのSUS製反応器1および容量5リットルのSUS製反応器2を直列につなぎ、反応器1の内部温度を450℃、反応器2の内部温度を350℃に設定した。圧力は0.11MPaに設定した。反応器1にモノシランガスを15リットル/分の速度で供給した。反応器2の出口ガスを分析したところ、各シラン化合物の収率はモノシラン(SiH<sub>4</sub>) 89.6%、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 3.99%、トリシラン(Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) 2.27%、テトラシラン(Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) 1.80%、ペンタシラン(Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) 1.11%、ヘキサシラン(Si<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) 0.68%、ヘプタシラン(Si<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) 0.37%、オクタシラン(Si<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) 0.17%、ノナシラン(Si<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) 0.05%であり、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>からSi<sub>9</sub>H<sub>20</sub>の成分の合計収率は6.45%であった。

#### 【0018】比較例 1

温度を450℃に設定した容量7.5リットル（実施例1の反応器1と2の合計の容量）のSUS製反応器を1基だけ用いた以外は実施例1と同様にして実験を行った。出口ガスを分析した結果、供給SiH<sub>4</sub>に対する収率は、SiH<sub>4</sub> 85%、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 6.0%、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 2.4%、Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 0.8%、Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 0.26%、Si<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 0.08%、Si<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 0.02%、Si<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 0.007%、Si<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 0.002%で、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>からSi<sub>9</sub>H<sub>20</sub>の成分の合計収率は3.6%であった。

縮成分を新たな原料とともに好ましくは第1反応ゾーンへ供給する。冷却温度がこの範囲より低いとモノシランの捕集率が高くなり、この範囲より高いとジシランの捕集率が十分でなくなる。モノシランを主体とする成分を第1反応ゾーンへ戻すと、副生する水素ガスが系内に蓄積してくるので、断続的に、または連続的に非凝縮成分を系外に取り出すほうがよい。系外に取り出すガスはモノシランの沸点より20~170℃低い温度で冷却し、シラン成分を回収した後、除害設備を経由して放出するのが経済的観点から望ましい。系外に取り出すガスの量は、水素による希釈率が上記の好ましい範囲、すなわち低次シランが10~80容量%、より好ましくは20~60容量%の範囲になるように調節する。

#### 【0017】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。以下においてシリコン収率とは、原料シランのシリコン分に対する生成物のシリコン分の百分率である。例えば2モルのモノシランから1モルのジシランが生成した場合は100%である。なお、モノシラン及びジシランの0.22MPa、0.9MPaにおける沸点は以下の通りである（Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Si Supplement Vol.B1）。

ジシラン
6℃
58℃

#### 【0019】実施例 2

第1反応器として比較例1で用いた装置の反応器出口に-70℃に設定された冷却トラップを設け、トラップを出た非凝縮ガスの一部を系外に放出し、残りを原料ガスと混合して反応器に循環するような装置を作った。反応器の内部温度を450℃に設定した後、全系を真空に引き、まず希釈ガスとして水素を0.07MPaまで導入し、次いでモノシランを0.22MPaまで導入した。循環ガス流量を18リットル/分、原料モノシラン流量を270ミリリットル/分、放出ガス流量を180ミリリットル/分として反応を10時間行ったところ、冷却トラップには169グラムの液がたまった。次に第2反応器として容積100ミリリットルの反応器の内部温度を375℃にセットし、希釈ガスとして水素を3ミリリットル/秒、上記の凝縮液を蒸発させながら蒸気として3ミリリットル/秒の流速で供給した。3時間反応を継続した後出口ガスを分析したところ、この工程における各シラン化合物の収率はSiH<sub>4</sub> 30.5%、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 31.6%、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 17.1%、Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 11.95%、Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 5.5%、Si<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 2.3%、Si<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 0.8%、Si<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 0.2%、Si<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 0.04%であり、原料モノシランを基準にした場合のSi<sub>3</sub>H<sub>8</sub>からSi<sub>9</sub>H<sub>20</sub>の成分の収率は28.2%であった。

#### 【0020】実施例 3

実施例 2 と同様にしてモノシランを 3 0 時間反応させ、5 0 8 g の凝縮液を得た。この凝縮液を原料として反応性を試験するため、容積 2 リットルの反応器出口に冷却トラップを接続し、トラップを出た非凝縮ガスの一部を反応器外に放出し、残りを上記凝縮液を蒸発させたガスと混合して反応器に循環するような装置を作った。冷却トラップの温度を 8 °C、反応器の内部温度を 3 7 5 °C に設定した後、全系を真空中に引き、まず希釈ガスとして水素を 0. 0 7 M P a まで導入し、次いで上記凝縮液を 0. 2 2 M P a まで導入した。循環ガス流量を 6 リットル/分とし、上記の凝縮液 0. 3 4 g/分を蒸発器を通して水素ガス 6 0 ミリリットル/分に同伴させて供給し、圧力を一定に保つように循環ガスの一部を系外に放出した。1 0 時間反応を続けた後反応器出口ガスを分析したところ、 $\text{SiH}_4$  41.2%、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  19.1%、 $\text{Si}_3\text{H}_8$  0.5% であり、トラップ内に凝縮した液のうち、 $\text{Si}_3\text{H}_8$  から  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  のシランの収率は、原料凝縮液に対して 3 8 %、第 1 反応器に供給したモノシランに対して 3 0 % であった。

#### 【0 0 2 1】実施例 4

図 1 のような試験装置を作成し、連続反応を行った。反応系の圧力は 0.9 M P a、蒸留系は常圧である。1 より原料のモノシランガスが 9 6 0 g/分の割合で供給され、系内からの循環モノシラン（少量のジシランを含む）1 3 と混合されて、第 1 反応ゾーン（R X - 1、有効容積 3 3 リットル）に導入 2 される。反応器（R X - 1）に於ける反応温度は 4 5 0 °C、滞留時間は 1 0 秒である。反応器（R X - 1）出口ガス 3 は - 8 °C で冷却され、凝縮液 4 は後段の蒸留塔からの循環液 9 と混合され、蒸発器（H - 2）を経由して第 2 反応ゾーン（R X - 2、有効容積 3 7 リットル）へ導入 5 される。反応器（R X - 2）に於ける反応温度は 3 7 5 °C、滞留時間は 2 0 秒である。一方、反応器（R X - 1）出口ガスのうち非凝縮ガス 1 1 は系内の他の循環ガス 1 0 とともに - 1 0 0 °C の冷却器 2 段（E - 2）で冷却、トラップされ、反応器（R X - 1）に循環される。ここでの非凝縮ガス 1 2 は除害設備を経て系外に放出される。反応器（R X - 2）出口ガス 6 は冷却器（E - 3）で - 8 °C に冷却され、凝縮液 7 は蒸留塔（T - 1）で蒸留され、目的生成物である  $\text{Si}_3\text{H}_8$  から  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  の高次シラン 8 と、低次シラン（主

としてジシラン）9、および非凝縮ガス（主としてモノシラン）1 4 とに分けられる。9 は反応器（R X - 2）に、1 4 は反応器（R X - 1）に夫々循環され、また反応器（R X - 2）出口の非凝縮ガス 1 0 は前述のように反応器（R X - 1）に循環される。反応が定常状態に達した後の製品 8 の組成は重量比で、 $\text{Si}_3\text{H}_8$  40.4%、 $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ 、29.6%、 $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  15.8%、 $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  8.4%、 $\text{Si}_7\text{H}_{16}$  3.9%、 $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  1.6%、 $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  0.4% であり、得られた  $\text{Si}_3\text{H}_8$  から  $\text{Si}_9\text{H}_{20}$  シランの量は 696 g/分、収率は 76.1% であった。

#### 【0 0 2 2】

【発明の効果】本発明により、安価で入手しやすいモノシランを中心とするガス状低次シランから、多結晶シリコン、シリコンエピタキシャル、あるいはアモルファスシリコンなどの製造用原料として有用な液状高次シランを高収率で得ることができる。

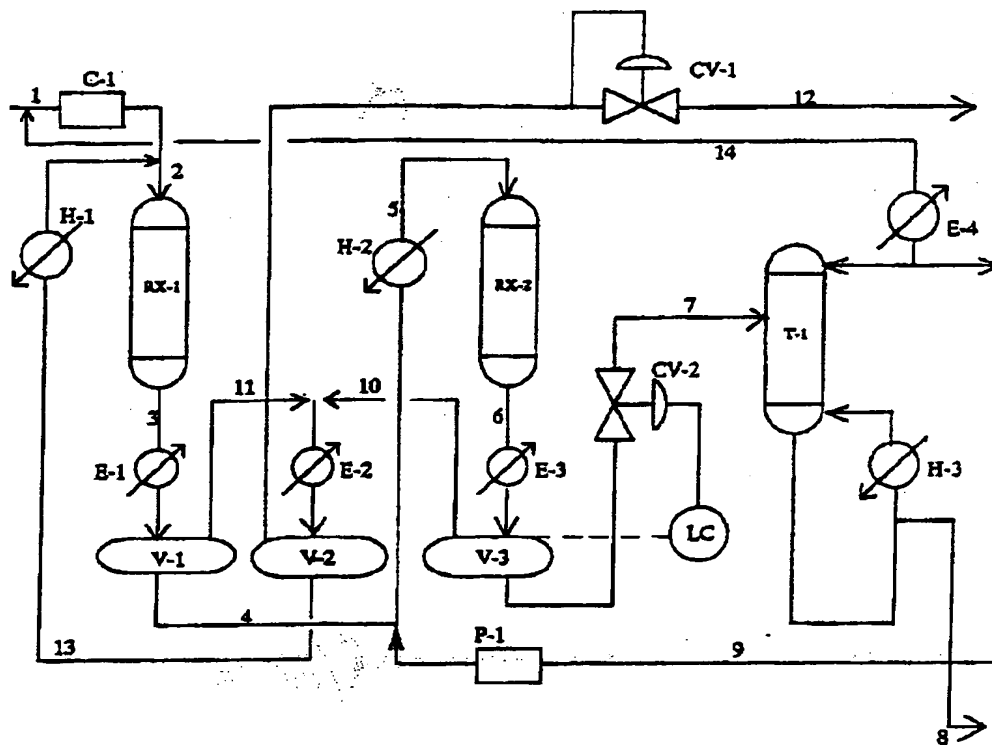
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の方法を実施する装置の一例を示すフローシートである。

#### 【符号の説明】

R X - 1 反応器  
R X - 2 反応器  
T - 1 蒸留塔  
H - 1 加熱器  
H - 2 加熱器  
H - 3 加熱器  
E - 1 冷却器  
E - 2 冷却器（2 段）  
E - 3 冷却器  
E - 4 冷却器  
V - 1 液溜め  
V - 2 液溜め  
V - 3 液溜め  
C - 1 コンプレッサー  
P - 1 ポンプ  
C V - 1 コントロールバルブ  
C V - 2 コントロールバルブ  
L C レベルコントロール

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松比良 伸也  
 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地  
 111 昭和電工株式会社東長原工場内

(72)発明者 中條 哲夫  
 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和  
 電工株式会社総合研究所川崎研究室内

Best Available Copy